

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-261092  
 (43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.CI.  
 H01L 21/316  
 H01L 21/3205  
 H01L 21/768

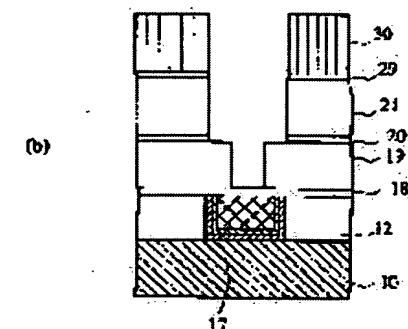
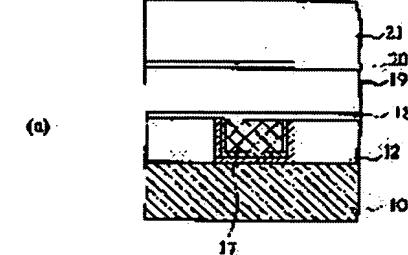
(21)Application number : 2001-052742      (71)Applicant : NEC CORP  
 (22)Date of filing : 27.02.2001      (72)Inventor : SODA EIICHI  
 TOKASHIKI TAKESHI  
 NISHIZAWA ATSUSHI  
 NANBU HIDETAKA

## (54) MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve interface adhesion between a low dielectric constant film and a protection film without damaging excellent dielectric properties of an organic low dielectric constant material, flatness and gap filling characteristics.

**SOLUTION:** A resist 30 is removed by ashing employing plasma using mixture gas containing nitrogen and hydrogen. The content of hydrogen in mixture gas is 20% or less in volume base.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-261092

(P2002-261092A)

(43)公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/316

識別記号

F I  
H 01 L 21/316

テマコート(参考)

21/3205  
21/76821/88  
21/90G 5 F 0 3 3  
P 5 F 0 5 8  
K  
S  
V

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-52742(P2001-52742)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(22)出願日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(72)発明者 曾田 栄一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 渡嘉敷 健

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 鶴之 (外2名)

最終頁に続く

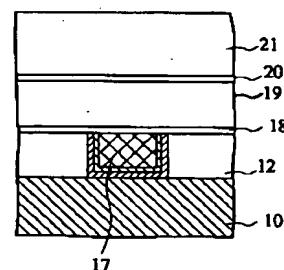
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

## (57)【要約】

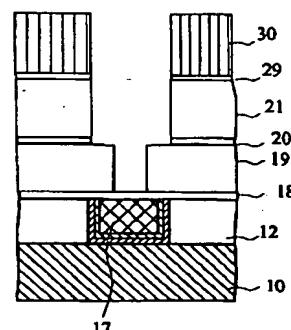
【課題】有機低誘電率材料の持つ優れた誘電特性、平坦性およびギャップフィル特性を損なうことなく、低誘電率膜と保護膜との界面密着性を改善すること。

【解決手段】窒素および水素を含有する混合ガスを用いたプラズマを用いたアッシングによりレジスト30を除去する。混合ガス中の水素の含有率は、体積基準で20%以下とする。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に、酸化シリコンよりも低い比誘電率を有する有機低誘電率材料からなる絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に、開口部を有するレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜をマスクとして前記絶縁膜をドライエッティングする工程と、窒素および水素を含有する混合ガスのプラズマを用いたアッシングにより、前記レジスト膜の少なくとも一部を除去する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体装置の製造方法において、前記窒素および水素を含有する混合ガス中の水素濃度が、体積基準で0.1～50%であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法において、前記絶縁膜が、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記絶縁膜は、メチルシルセスキオキサンまたはメチル化ハイドロジェンシルセスキオキサンからなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低誘電率膜を含む半導体装置の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、素子の高速動作性に対する要請から、配線間容量を小さくする低誘電率材料を利用する技術が、盛んに検討されている。

【0003】 以下、図面を参照して、低誘電率材料を用いたダマシン銅配線の形成プロセスについて説明する。

【0004】 はじめに図4(a)までの工程を行う。まずシリコンウェーハ(不図示)上に絶縁膜10、層間絶縁膜12をこの順で形成した後、選択的ドライエッティングにより、所定の形状にパターニングされた配線溝を形成する。次に全面にバリアメタル膜、シード銅膜を形成し、次いでめっき法により銅膜を形成する。つづいてウエーハ表面をCMP(化学的機械的研磨)法により研磨し、銅配線17を形成する。この銅配線17上に銅拡散防止膜18を形成し、その上にMSQ(メチルシルセスキオキサン)からなる層間絶縁膜19を形成する。そして、層間絶縁膜19上に所定の開口部を有するレジスト30を形成した後、これをマスクとして層間絶縁膜19をドライエッティングする。図4(a)はこの段階まで終了した状態を示す。

【0005】 次に、レジスト30を除去するためアッシングを行う(図4(b))。アッシングは、酸素を含むガスを用いたプラズマ処理により行う。温度は通常、2

00～250°C程度とする。

【0006】 その後、銅拡散防止膜18をエッティングしてホール底部に銅配線17を露出させた後(図4(c))、ダマシンプロセスにより接続孔内に銅またはタンゲステン等の金属を埋め込み、層間接続プラグ27を形成する(図4(d))。

【0007】 ところがこのプロセスでは、アッシング時に、酸素が層間絶縁膜構成材料の有機官能基と反応し、この結果、接続孔が図4(b)に示すようにオーバーハング形状になったり、層間絶縁膜19が変質して誘電率が上昇することがあった。

【0008】 以上はシングルダマシンプロセスの例であるが、配線溝と接続孔を一度に埋め込む、いわゆるデュアルダマシンプロセスに適用した場合にも同様の課題があった。デュアルダマシンプロセスでは、まず層間絶縁膜19上に、銅拡散防止膜20、層間絶縁膜21をこの順で形成した後(図5(a))、その上に反射防止膜29およびレジスト30をこの順で形成し、反射防止膜29およびレジスト30に所定の開口部を設け、ホールエッティングを行い、次いでレジスト等を除去して、再度、配線溝エッティング用の開口部を設けた反射防止膜29およびレジスト30を形成し、これをマスクとしてドライエッティングを行う。以上によりビアホールおよび配線溝を形成する(図5(b))。ところがこの場合も、レジスト30を除去するためアッシングを行った際、図示したように配線溝および接続孔がオーバーハング形状になったり、層間絶縁膜19、21が変質して誘電率が上昇することがあった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑み、有機低誘電率材料の誘電特性を損なうことなく、接続孔や配線溝を形成する技術を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明によれば、半導体基板上に、酸化シリコンよりも低い比誘電率を有する有機低誘電率材料からなる絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上に、開口部を有するレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜をマスクとして前記絶縁膜をドライエッティングする工程と、窒素および水素を含有する混合ガスのプラズマを用いたアッシングにより、前記レジスト膜の少なくとも一部を除去する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法、が提供される。

【0011】 この製造方法では、従来の酸素プラズマアッシングに代え、窒素および水素を含有する混合ガスを用いたプラズマを用いたアッシングを行っているため、アッシング工程における有機低誘電率材料の損傷や変質を防止でき、接続孔や配線溝がオーバーハング形状になったり、有機低誘電率材料の誘電率が上昇することを防

止できる。 $N_2/H_2$ 混合ガスプラズマを使用した場合、 $O_2$ に比べ、有機官能基との反応性が低いため、有機低誘電率材料に損傷を与えることを防止できる。なお、 $NH_3$ プラズマは $N_2$ と $H_2$ 混合ガスプラズマと同等の膜ダメージに抑えられるが、 $NH_3$ は腐食性ガスであることと、高価である点で、 $N_2/H_2$ 混合ガスの方が優位である。

【0012】本発明の半導体装置の製造方法において、窒素および水素を含有する混合ガス中の水素濃度は、体積基準で、好ましくは0.1~50%、より好ましくは0.1~20%とする。水素濃度が高すぎると、プラズマガスとメチル基等の有機官能基との反応性が増大し、有機低誘電率材料の損傷や変質が生じやすくなる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明における絶縁膜は、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる。好ましくは比誘電率3.5以下、より好ましくは比誘電率3.0以下のものが用いられ、たとえば、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂が好ましく用いられる。

【0014】オルガノポリシロキサンとは、有機官能基を有するポリシロキサンであり、誘電特性および加工性に優れることから、アルキルシルセスキオキサンやヒドリドアルキルシロキサン等が好ましく用いられる。たとえば、メチルシルセスキオキサン（以下、適宜、「MSQ」という。）や、メチル化ハイドロジエンシルセスキオキサン（以下、適宜、「MHSQ」という。）が好ましく用いられ、このうち、誘電特性および加工性がより優れるメチルシルセスキオキサンが特に好ましく用いられる。

【0015】芳香族含有有機樹脂としては、ポリアリールエーテル（P AE）、ジビニルシロキサンービス一ベンゾシクロブテン（B C B）等を例示することができる。これらは、比誘電率が低い上、耐熱性も比較的良好である。

【0016】本発明における上記絶縁膜は、プラズマCVD法、スピントロート法等により形成することができる。プラズマCVD法による場合は、原料ガスとして、アルキルシランガスおよび酸化性ガスの混合ガスを用いる。アルキルシランガスとしては、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシランまたはテトラメチルシラン等が挙げられ、これらを単独で使用、または2種以上を併用することができる。このうち、トリメチルシランが好適に用いられる。酸化性ガスとは、アルキルシランに対する酸化作用を示すガスであって、分子中に酸素元素を含むものが用いられる。たとえば、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ および $O_2$ からなる群から選ばれる一または二以上のガスを用いることができ、このうち、酸化力の強さが適度であることから、 $NO$ および $NO_2$ が好ましく用いられる。一方、第一の絶縁層をスピントロート

法により形成する場合は、所定の回転速度で回転するウェーハ上に層材料の溶解した溶液を滴下して塗布し、次いで多段階の熱処理を行って乾燥、固化を行うことにより成膜する。

【0017】以下、本発明に係る半導体装置の製造方法の一例について図面を参照して説明する。

【0018】はじめに、図1(a)に示す形態の銅配線を形成する。まずシリコンウェーハ上に絶縁膜10、層間絶縁膜12をこの順で形成した後、選択的ドライエッティングにより、所定の形状にパターニングされた配線溝を形成する。層間絶縁膜12の材料は、酸化シリコンのほか、低誘電率材料、たとえば、MSQ（メチルシルセスキオキサン）やMHSQ（メチル化ハイドロジエンシルセスキオキサン）等のポリオルガノシロキサン、あるいは、ポリアリールエーテル（P AE）、ジビニルシロキサンービス一ベンゾシクロブテン（B C B）等の芳香族含有有機材料を用いることができる。次に全面にバリアメタル膜14をスパッタリング法により堆積した後、スパッタリング法によりシード銅膜15を形成し、次いでめっき法により銅膜を形成する。バリアメタル膜14の材料としては、Ta、Ta N、W、WN、Ti、Ti N等の金属材料を用いることができる。本実施形態では配線材料として銅を用いているが、銅合金とすることもできる。銅合金とは、銅を80質量%以上、好ましくは90質量%以上含有する膜をいい、他の成分としてMg、Sc、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo等の異種元素を含むものをいう。

【0019】つづいてウェーハ表面をCMP法により研磨し、図1(a)のように銅配線17を形成する。

【0020】つづいて、銅配線17上に銅拡散防止膜18を形成する。銅拡散防止膜とは、銅が層間絶縁膜中を拡散することを抑制するための膜であり、たとえば、SiN、SiON、SiC、SiCOH等が例示される。銅拡散防止膜18は、プラズマCVD法により形成することができる。

【0021】次いでその上にMSQからなる層間絶縁膜19を形成する（図1(b)）。層間絶縁膜19の材料は、低誘電率材料が好ましく、MSQ（メチルシルセスキオキサン）のほか、MHSQ（メチル化ハイドロジエンシルセスキオキサン）等のポリオルガノシロキサン、あるいは、ポリアリールエーテル（P AE）、ジビニルシロキサンービス一ベンゾシクロブテン（B C B）等の芳香族含有有機材料を用いることができる。これらの材料を用いることにより、隣接配線間の寄生容量を低減でき、素子の高速動作化を図ることができる。

【0022】つづいてドライエッティングによりピアホールを形成する。まず図2(a)のように層間絶縁膜19上に所定の開口部を有するレジスト30を形成した後、これをマスクとして層間絶縁膜19をドライエッティングする。次に、レジスト30を除去するため、アッティング

を行う。このときのプラズマ処理条件の例を以下に示

水素流量	5~500 sccm
窒素流量	100~2000 sccm
圧力	0.01~10 Torr、好ましくは0.01~2 Torr
基板温度	-20°C~250°C

水素／窒素の好ましい流量比（混合比）については、水素濃度が、体積基準で、好ましくは50%以下、より好ましくは20%以下となるようにする。水素濃度の下限については特に制限がないが、還元性を付与するため、0.1%以上とすることが好ましい。このようなプラズマ処理条件を選択することにより、層間絶縁膜19の変質や損傷を防止できる。

【0023】なお、アッシングを行うためのアッシング装置としては、ダウンフロー型表面波プラズマアッシャー、ICP型プラズマアッシャー、又は、エッチング装置（2周波RIE、ICP）エッチャーナどいずれの装置を利用してもよい。

【0024】その後、剥離液を用いて洗浄を行い、レジスト残渣等を除去する（図2（b））。

【0025】つづいて、前述のドライエッチングからエッチングガスを変更し、図2（c）のように銅拡散防止膜18をエッチングしてホール底部に銅配線17を露出させる。その後、ダマシンプロセスにより接続孔内に銅またはタンゲステン等の金属を埋め込み、層間接続プラグ27を形成する（図2（d））。

【0026】このようなプロセスによれば、水素および

水素流量	5~500 sccm
窒素流量	100~2000 sccm
圧力	0.01~10 Torr、好ましくは0.01~2 Torr
基板温度	-20°C~250°C

水素／窒素の好ましい流量比（混合比）については、水素濃度が、体積基準で、好ましくは50%以下、より好ましくは20%以下となるようにする。水素濃度の下限については特に制限がないが、還元性を付与するため、0.1%以上とすることが好ましい。このようなプラズマ処理条件を選択することにより、層間絶縁膜19、21の変質や損傷を防止できる。

【0031】つづいて、剥離液を用いて洗浄を行い、レジスト残渣等を除去する。その後、ビアホールおよび配線溝内に銅含有金属等の金属を埋め込み、配線およびビアプラグを形成する。

【0032】以上のプロセスによれば、アッシング時の層間絶縁膜19、21の損傷を防止し、誘電率の上昇やオーバーハング形状の発生を防止できる。なお、本実施形態では開口部を変えた2種類のレジストマスクにより接続孔および配線溝を形成しているが、実施例の項で述べるミドルファースト方法を適用することもできる。

【0033】

【実施例】図6にミドルファースト方法によるデュアルダマシン配線構造の形成方法を示す。銅配線17上に、

す。

窒素の混合ガスを用いてレジストのアッシングを行うため、アッシング時の層間絶縁膜19の損傷を防止し、誘電率の上昇やオーバーハング形状の発生を防止できる。

【0027】以上はシングルダマシンプロセスの例であったが、本発明はデュアルダマシンプロセスに適用することもできる。以下、図3を参照して説明する。

【0028】まず、図1（b）までのプロセスと同様にして層間絶縁膜19まで形成する。その後、銅拡散防止膜20、層間絶縁膜21をこの順で形成する（図3（a））。

【0029】つづいて、その上に反射防止膜を介してレジスト（不図示）を形成し、所定の開口部を設けた後、ホールエッチングを行い、次いでレジスト等を除去して再度、配線溝エッチング用の開口部を設けた反射防止膜29およびレジスト30を形成する。これをマスクとしてドライエッチングを行う。以上によりビアホールおよび配線溝を形成する（図3（b））。

【0030】次に、レジスト30を除去するため、アッシングを行う。このときのプラズマ処理条件の例を以下に示す。

レジスト30

SiCからなる銅拡散防止膜18を50nm、MSQからなる層間絶縁膜19を400nm、SiCからなる銅拡散防止膜20を50nm、それぞれ成膜し、その上に反射防止膜29、レジスト30を塗布し、0.18マイクロメートル径のビアを露光、現像する。次にレジスト30をマスクとして、反射防止膜29及び銅拡散防止膜20をドライエッチングする。エッチングは、2周波RIEエッチャーハイCF4、Ar、O2ガスプラズマにて行った。銅拡散防止膜20のエッチング後、MSQからなる層間絶縁膜19が露出する（図6（a））。

【0034】この後、反射防止膜29およびレジスト30をアッシングするが、MSQに損傷を与えることなく、アッシングを行う必要がある。本実施例では、図7に示すアッシャーを用い、アッシングを行った。この装置ソース源は、誘導結合プラズマ（ICP）である。図中、アッシングガスは、ガス導入ライン111を通って供給される。ソースRF電源113から、高周波電力が供給され、コイル112により、誘導結合プラズマが発生する。被処理ウェーハ115は真空チャンバー117内において、ステージ116に固定される。ステージ116の温度は可変（-20°C~

250°C)である。プラズマはダウンフローによりウェーハまで到達し、アッシング処理が可能になる。アッシング後の反応生成物及びガスは、排気ライン114を通って排気される。本実施例でのアッシング条件を以下に示す。

圧力 0.8Torr

ソースパワー 400W

ガス H<sub>2</sub> 35 sccm/N<sub>2</sub> 965 sccm(H<sub>2</sub>濃度3.5%)

温度 20°C

アッシング時間 発光終点+100%相当のオーバーアッシング

図8にMSQの構造を示す。Si-O鎖にCH<sub>3</sub>基が結合されており、MSQのアッシングによる膜ダメージはCH<sub>3</sub>の残存率によって評価が可能である。参考実験として、膜厚400nmのMSQ膜を上記アッシング条件にて2分間、処理した後、FT-IRのCH<sub>3</sub>基ピーク(2900cm<sup>-1</sup>)の強度変化からCH<sub>3</sub>基の残存率を見積もった。結果を図9に示す。水素濃度を、好ましくは5.0vol-%以下、より好ましくは2.0vol-%以下、最も好ましくは1.0vol-%以下とすることにより、メチル基の残存率を効果的に低減できることがわかる。本実施例では、水素濃度を3.5vol-%としているため、CH<sub>3</sub>基の残存率は90%であり、ほぼダメージが入っていないことが分かった。また、実際の形状サンプルに本実施例のアッシング条件を適用した結果、オーバーハングは認められなかった。また、レジスト除去も良好に行われていることが確認された。以上より、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスのH<sub>2</sub>濃度3.5%において、MSQ膜へのダメージを抑制しつつレジストを良好に剥離できることが確認された。H<sub>2</sub>濃度を3.5%に設定した理由は、H<sub>2</sub>濃度増加に伴い、膜ダメージが増大するためである。これは、N-HとC-H基の反応性が増大し、CH<sub>x</sub>が生成されやすくなり、結果としてCH<sub>3</sub>基が脱離すると予想される。

【0035】図6のミドルファースト方法の説明に戻る。アッシング後、有機剥離液処理を行う。次いでMSQからなる層間絶縁膜21を400nm成膜する。さらにSiCからなる銅拡散防止膜20'を50nm成膜し、反射防止膜29、レジスト30を塗布し、L/S = 0.20m / 0.20mの溝を露光する。次にレジスト30をマスクとして、反射防止膜29、銅拡散防止膜20および層間絶縁膜21をドライエッティングする。反射防止膜29、銅拡散防止膜20'のエッティングガスにはCF<sub>4</sub>、Ar、O<sub>2</sub>を用い、層間絶縁膜21のエッティングガスにはC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、Ar、N<sub>2</sub>を用いた。層間絶縁膜21のエッティングは、銅拡散防止膜20で止まり、次に層間絶縁膜19を引き続きエッティングすることにより、図6(b)のような構造となる。次に反射防止膜29、レジスト30を、前記した以下の条件でアッシングする。

圧力 0.8 Torr

ソースパワー 400 W

ガス H<sub>2</sub> 35 sccm/N<sub>2</sub> 965 sccm(H<sub>2</sub>濃度3.5%)

温度 20°C

以上のようにして作製された溝および孔は、オーバーアッシング形状とはならず設計通りの形状が得られた。また、レジストは良好に除去された。

#### 【0036】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、窒素および水素を含有する混合ガスを用いたプラズマを用いたアッシングによりレジストを除去するため、有機低誘電率材料の損傷や変質が効果的に防止できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図2】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図3】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図4】従来の半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図5】従来の半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図6】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図7】実施例で使用したアッシャー装置の構成図である。

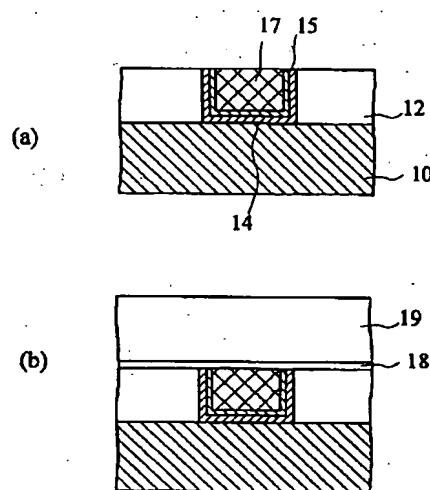
【図8】MSQの構造を示す図である。

【図9】メチル基残存率に及ぼすプラズマガス中の水素濃度の影響を示す図である。

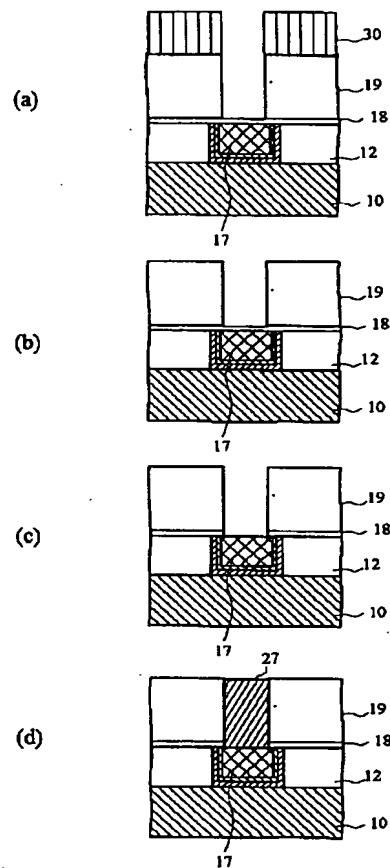
#### 【符号の説明】

- 10 絶縁膜
- 12 層間絶縁膜
- 14 パリアメタル膜
- 15 シード銅膜
- 17 銅配線
- 18 銅拡散防止膜
- 19 層間絶縁膜
- 20 銅拡散防止膜
- 20' 銅拡散防止膜
- 21 層間絶縁膜
- 29 反射防止膜
- 30 レジスト
- 111 ガス導入ライン
- 113 ソースRF電源
- 112 コイル
- 114 排気ライン
- 115 被処理ウェーハ
- 116 ステージ
- 117 真空チャンバー

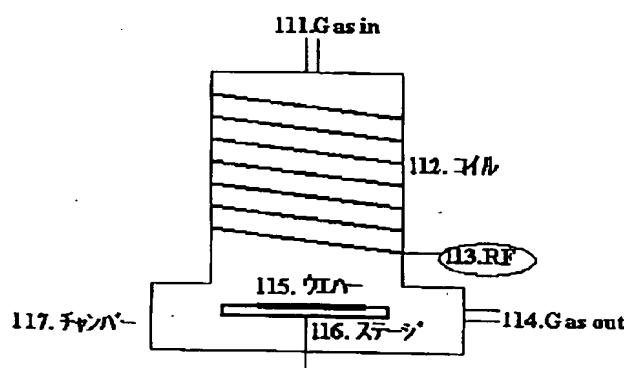
【図1】



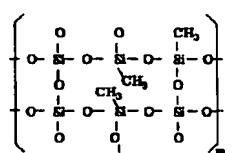
【図2】



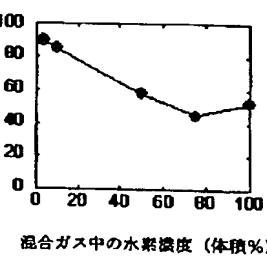
【図7】



【図8】

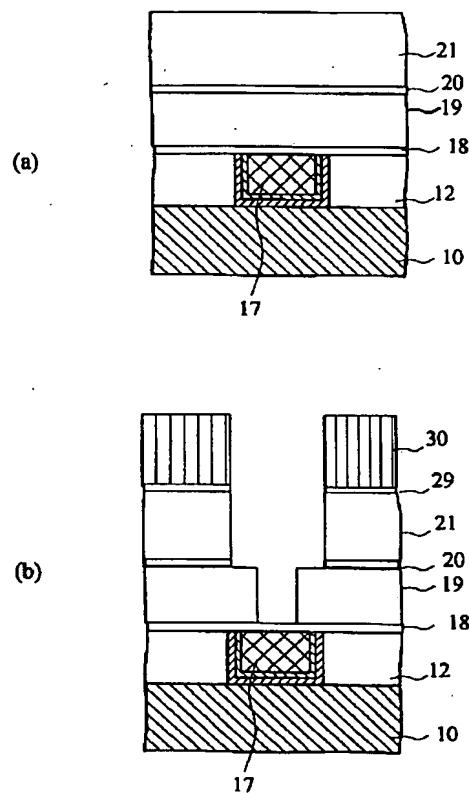


メチル基残存率 (%)

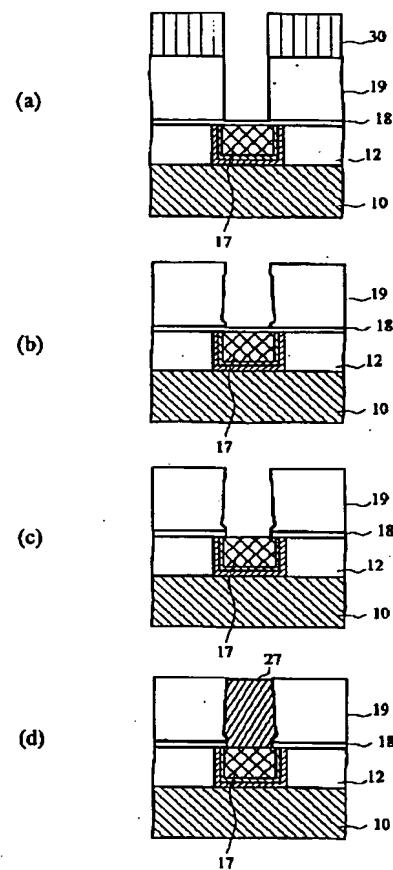


【図9】

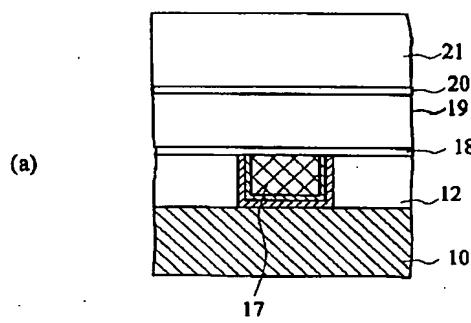
【図3】



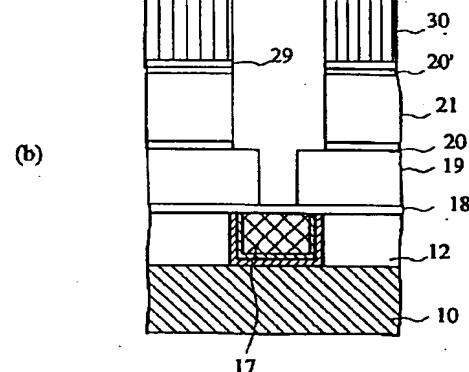
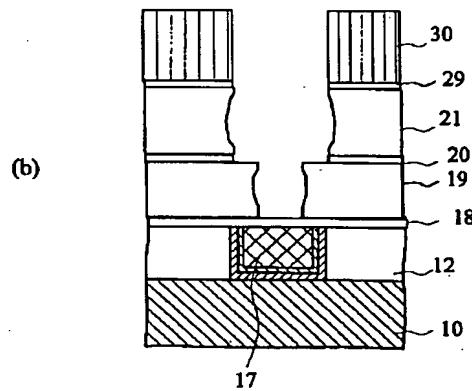
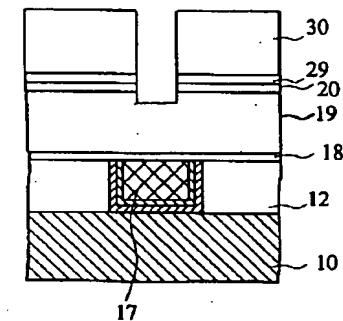
【図4】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

H O I L 21/90

テ-マコト (参考)

A

(72) 発明者 西沢 厚

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 南部 英高

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

F ターム(参考) 5F033 HH11 HH19 JJ01 JJ11 JJ19  
 KK11 KK12 KK18 KK19 KK21  
 KK32 KK33 KK34 MM01 MM02  
 MM12 MM13 NN06 NN07 PP15  
 PP27 PP28 QQ02 QQ09 QQ10  
 QQ11 QQ15 QQ37 QQ48 RR01  
 RR04 RR06 RR07 RR08 RR21  
 RR23 SS15 SS21 XX25 XX28  
 XX34  
 5F058 BA20 BC02 BC05 BD04 BD07  
 BF46 BH05 BJ02